

①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑪ **DE 3207 292 A 1**

②① Aktenzeichen: P 32 07 292.9  
②② Anmeldetag: 1. 3. 82  
④③ Offenlegungstag: 8. 9. 83

⑤① Int. Cl. 3:  
**C 08 L 23/02**  
C 08 J 3/08  
C 08 L 51/04  
C 08 L 55/00  
C 10 M 1/18

DE 3207 292 A 1

⑦① Anmelder:  
Röhm GmbH, 6100 Darmstadt, DE

⑦② Erfinder:  
Penneweiß, Horst, Dipl.-Chem. Dr.; Schweder,  
Roland, 6100 Darmstadt, DE; Knöll, Helmut, 6147  
Lautertal, DE

Verordeneigentum

⑤④ **Konzentrierte Emulsionen von Olefincopolymerisaten**

Die Erfindung betrifft konzentrierte Emulsionen von Olefincopolymeren in einem Trägermedium, wobei diese ein flüssiges, die Olefincopolymeren nicht lösendes Trägermedium enthalten, und als Emulgator ein Pflanz- oder Blockcopolymerisat der allgemeinen Formel I

A - Y I

worin A für ein Segment aus einem Olefincopolymerisat, hydriertem Polyisopren oder einem hydrierten Copolymeren aus Butadien/Isopren und Y für ein oder mehrere durch Polymerisation von Vinylmonomeren, die im wesentlichen nicht dem Acrylat- oder Methacrylattyp angehören, aufgebaute Segmente steht, mit der Maßgabe, daß das Trägermedium geeignet ist, die Segmente Y zu lösen. (32 07 292)

BEST AVAILABLE COPY



3. Konzentrierte Emulsionen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Trägermedium die Olefincopolymerisate im Temperaturbereich zwischen 40 bis 150°C bis zu einem Grad von 5 - 300 Gew.-% anquellen läßt.
- 5
4. Konzentrierte Emulsionen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil der Olefincopolymerisate an der Emulsion 20 bis 65 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 50 Gew.-%, beträgt.
- 10
5. Konzentrierte Emulsionen gemäß den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil der Emulgatoren der allgemeinen Formel I an der Emulsion 1 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 15 Gew.-%, beträgt.
- 15
6. Konzentrierte Emulsionen gemäß den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Segmente A und Y in dem Pfropf- oder Blockcopolymerisat der allgemeinen Formel I im Gewichtsverhältnis 1 : 20 bis 20 : 1 stehen.
- 20
7. Verfahren zur Herstellung von konzentrierten Emulsionen von Olefincopolymeren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Lösung des Emulgators der allgemeinen Formel I in dem Trägermedium, welches die Olefincopolymere zu einem Grad von 5 bis 300 Gew.-% anquellen läßt, herstellt und bei Temperaturen zwischen 40 und 150°C unter Anwendung von Scherkraft das Olefincopolymerisat darin emulgiert.
- 25
- 30

01.03.82

3207292

3

8. Verfahren gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Segmente A und Y im Emulgator im Gewichtsverhältnis 1 : 20 bis 20 : 1 stehen.

5 9. Verfahren zur Herstellung von konzentrierten Emulsionen von Olefincopolymerisaten mit Dispergier-, Detergenz- und Stockpunktswirkung, dadurch gekennzeichnet, daß auf die in konzentrierter Emulsion befindlichen Olefincopolymeren gemäß den  
10 Ansprüchen 1 bis 8 weitere Monomere mit einem stickstoffhaltigen funktionellen Rest, vorzugsweise Monomere der Formeln IV und/oder V, pfropfend aufpolymerisiert werden.

15

20

25

30

## Konzentrierte Emulsionen von Olefincopolymerisaten

### Gebiet der Erfindung

5 Die Erfindung betrifft konzentrierte Emulsionen von  
Olefincopolymerisaten in einem Olefincopolymerisate nicht  
lösenden Trägermedium zur Verwendung als Schmieröladdi-  
tive insbesondere zusammen mit Acrylharzen.  
Die beiden Polymerisatklassen, nämlich öllösliche Olefinco-  
10 polymerisate (OCP), insbesondere Äthylen-Propylen-Copoly-  
merisate, und öllösliche Polymere auf Basis von Polyalkyl-  
(meth)acrylaten (PAMA) finden ausgedehnte Verwendung als  
Schmieröladditive, da sie das Viskositäts-Temperatur-Ver-  
halten von Mehrbereichsmineralölen verbessern (VI-Verbesserer).  
15 Neben der Verdickungswirkung wird von VI-Verbesserern  
genügende Scherstabilität erwartet. Weiter gehören eine  
gute Dispergier- bzw. Detergenzwirkung gegenüber Kaltschlamm und  
sich absetzenden Schmutz in den Motoren zu den erwünschten  
Eigenschaften von VI-Verbesserern. Beide Produktklassen  
20 weisen Vorzüge und Nachteile auf. Die Polyolefine besitzen  
eine ausgezeichnete Verdickungswirkung, jedoch keine nen-  
nenswerte stockpunktserniedrigende Wirkung, so daß Stock-  
punktverbesserer zugesetzt werden müssen. Polyalkylmeth-  
acrylatezusatz verleiht den Mineralölen ein gutes Viskosi-  
25 tätstemperaturverhalten und - bei genügend hoher Konzentra-  
tion eine hervorragende Verschleißschutzwirkung. Hervorzu-  
heben ist auch ihre stockpunkterniedrigende Wirkung.

30 Einer Kombination der beiden Polymerisattypen für den  
gleichzeitigen Einsatz in Mineralölen steht ihre Unver-  
träglichkeit im Wege: Von der Technik werden Schmieröl-

01.03.82

3207292

5

- 2 -

additive in flüssiger Form (Mineralölbasis) gefordert, die einen möglichst hohen Polymerisatgehalt aufweisen. Die beiden Polymerisattypen sind jedoch nur solange ohne Schwierigkeiten zusammen in Mineralöl löslich, als der  
5 eine Polymerisattyp mengenmäßig absolut dominiert. (Anteil des anderen Polymerisattyps höchstens ca. 5 Gew.-%, bezogen auf den Gesamtpolymerisatgehalt). Beim Überschreiten dieser Grenze kommt es zur Phasentrennung der Polymerisate, die bei hinreichend langer Lagerung zu  
10 Schichtenbildung führen kann.

#### Stand der Technik

In der DE-A 29 05 954 werden konzentrierte Polymerisat-  
15 emulsionen aus zur VI-Verbesserung geeigneten Poly(meth)-acrylaten (PAMA) und Olefincopolymerisaten (OCP) in Mineralöl gelehrt, wobei die Emulsion als kontinuierliche Phase Polyacrylate bzw. -methacrylate mit einem definieren, niedrigen Molgewichtsbereich, als disperse Phase ein  
20 OCP mit einem hinsichtlich der Verdickungswirkung komplementären Molgewicht, ein Trägermedium das gegenüber PAMA als gutes Lösungsmittel und - aufgrund des darin gelösten PAMA - gegenüber dem OCP als wesentlich weniger gutes  
25 Lösungsmittel wirkt und als stabilisierendes Mittel für die Phasenverteilung ein Pfropf- und/oder ein Blockpolymerisat aus Olefincopolymerisaten und Acryl- und/oder Methacrylsäureestern enthält. Das höchste in der DE-A offenbarte Verhältnis OCP zu PAMA beträgt 60 : 40 (Unteranspruch 4).  
30 Im Trägermedium können noch Lösungsmittel mit geringer Lösungswirkung für OCP z.B. Ester- oder Alkoholbasis enthalten sein.

Ein wesentlicher Grund für die schlechte Löslichkeit liegt bei der OCP-Phase in deren Unverträglichkeit mit der PAMA-Phase, denn das im Trägermedium enthaltene Mineralöl löst beide Phasen etwa gleich gut, was zu einer annähernd gleichmäßigen Verteilung zwischen beiden Phasen führt.

#### Aufgabe

Die Lehre der DE-A 29 05 954 stellt eine auf das System OCP/PAMA in Mineralöl zugeschnittene Problemlösung dar, wobei man an die Einhaltung einer Reihe von Parametern gebunden war. Man bringt dabei im allgemeinen zunächst das in fester Form vorliegende OCP in Mineralöl in Lösung, dann wird der - meist in situ hergestellte - Emulgator, bestehend aus dem Pfropf- und/oder Blockpolymerisat aus OCP und Methacrylsäureester zugesetzt. Die zur Stabilisierung der Phasen notwendige Menge an Emulgator soll 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtpolymerisat, nicht unterschreiten. Andererseits setzt ein hoher Anteil an Pfropfpolymerisat als Stabilisator/Emulgator die Wirksamkeit von VI-Verbesserern tendenzmäßig herab.

Es bestand nun die Aufgabe, konzentrierte Emulsionen von Olefincopolymerisaten zur Verfügung zu stellen, die eine wesentlich weitergehende Anwendbarkeit aufweisen als die des Standes der Technik. Auch hinsichtlich der Emulgatoren sollte ein höherer Grad an Flexibilität erreicht werden als bei den bekannten Systemen, wobei die benötigte Menge an Emulgator nach Möglichkeit zu reduzieren war.

01.03.82

3207292

7

- 4 -

5 Weiter waren Vorteile zu erwarten, wenn es gelang, das OCP direkt, d.h. ohne einen zwischengeschalteten Lösungsvorgang in eine konzentrierte Emulsion überzuführen. Das zu emulgierende OCP gehört dem Stand der Technik an. Der Struktur nach entspricht es in der Regel dem Segment A in Formel I (s. unten). Die Molgewichte liegen im allgemeinen bei 10 000 bis 300 000.

#### 10 Lösung

15 Die vorliegende Aufgabe kann gemäß Hauptanspruch gelöst werden. Im allgemeinen enthalten die erfindungsgemäßen, konzentrierten OCP-Emulsionen 20 bis 65 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 50 Gew.-%, an OCP. Es ist u.a. die Bedingung  
20 entfallen, das Trägermedium müsse aufgrund der darin gelösten Polyacrylsäure- bzw. Methacrylsäureester ein schlechtes Lösungsmittel gegenüber der OCP-Phase sein, sondern die geringe Löslichkeit resultiert allein aus den chemisch-physikalischen Eigenschaften von Polymer und Lösungsmittel. Die erfindungsgemäß wirksamen Emulgatoren entsprechen der allgemeinen Formel I

A - Y

I

25 worin A für ein Segment aus einem Olefincopolymerisat oder hydriertem Polyisopren oder einem hydrierten Copolymeren aus Butadien/Isopren und Y für ein oder mehrere durch Polymerisation von Vinylmonomeren, die im wesentlichen, d.h. zu über 70 % nicht dem (Meth)acrylattyp  
30 angehören, gebildete Segmente steht.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Olefincopolymerisate entsprechend A sind bekannt. Es handelt sich in erster



8.

- 5 -

Linie um solche, die aus Äthylen, Propylen, Butylen oder/und weiteren  $\alpha$ -Olefinen mit 5 - 20 C-Atomen aufgebaut sind. Das Molekulargewicht liegt im allgemeinen bei 10 000 bis 300 000, vorzugsweise zwischen 50 000 und 150 000. Derartige Olefincopolymerisate sind beispielsweise in den deutschen Offenlegungsschriften DE-OS 16 44 941, DE-OS 17 69 834, DE-OS 19 39 037, DE-OS 19 63 039 und DE-OS 20 59 981 beschrieben. Sofern A ein Segment aus einem hydrierten Polyisopren darstellt, so sind käufliche Blockcopolymere auf der Basis eines selektiv hydrierten Polyisopren/Polystyrol (z.B. das Handelsprodukt SHELLVIS 50<sup>®</sup>) bevorzugt.

Gut brauchbar sind auch Äthylen-Propylen-Copolymere; ebenfalls sind Terpolymere unter Zusatz der bekannten Terkomponenten wie Äthyliden-Norbornen möglich, es ist jedoch deren Neigung zur Vernetzung beim Alterungsprozeß mit einzukalkulieren. Die Verteilung kann dabei weitgehend statistisch sein, es können aber auch mit Vorteil Sequenzpolymere mit Äthylenblöcken angewendet werden. Das Verhältnis der Monomeren Äthylen-Propylen ist dabei innerhalb gewisser Grenzen variabel, die bei etwa 75 % für Äthylen und etwa 80 % für Propylen als obere Grenze angesetzt werden können. Infolge seiner verminderten Löslichkeitstendenz in Öl ist bereits Polypropylen weniger geeignet als Äthylen-Propylen-Copolymere.

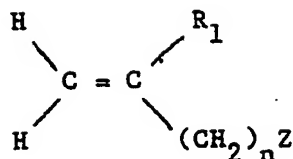
Das Segment Y besteht vorzugsweise aus Vinyl-Homo- oder Copolymeren, aufgebaut aus Monomeren der Formel II

01.03.82

3207292

9.

- 8 -

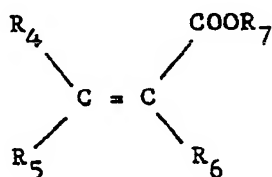


II

5

worin  $\text{R}_1$  Wasserstoff oder Methyl und Z einen  $-\text{OR}_2$ -  
 Rest, einen  $-\text{COR}_3$ -Rest, einen  $-\text{OCR}_3$ -Rest oder ein Chlor-  
 atom bedeutet und worin  $\text{R}_2$  und  $\text{R}_2'$  für einen gegebenen-  
 falls verzweigten Alkylrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffato-  
 10 men oder für einen Phenylrest und  $\text{R}_3$  und  $\text{R}_3'$  für einen  
 gegebenenfalls verzweigten Alkylrest mit 1 bis 20 Kohlen-  
 stoffatomen oder für einen Phenylrest und n für 0 oder 1  
 steht, und/oder Monomeren der Formel III

15

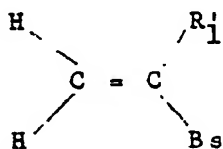


III

20

worin  $\text{R}_4$  und  $\text{R}_5$  Wasserstoff oder einen Rest  $-\text{COOR}_7'$ ,  $\text{R}_6$ ,  
 Wasserstoff oder einen Rest  $-\text{CH}_2\text{COOR}_7''$  bedeuten mit der  
 Maßgabe, daß die Verbindung der Formel III zwei Ester-  
 gruppen enthalten muß und worin  $\text{R}_7$ ,  $\text{R}_7'$  und  $\text{R}_7''$  für einen gegeb-  
 25 enfalls verzweigten Alkylrest mit 1 bis 20 Kohlenstoff-  
 atomen stehen. Das Segment Y kann gegebenenfalls noch  
 Anteile der Monomeren der Formel IV

30

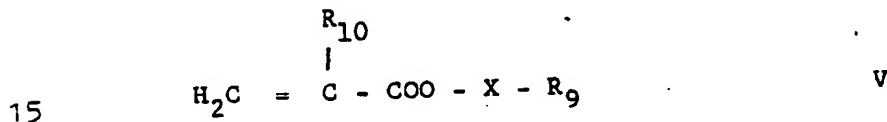


IV

10

- 1 -

worin  $R_1$  die Bedeutung von  $R_1$  besitzt und Bs einen  
 stickstoffhaltigen funktionellen Rest wie eine  $-C\equiv N$   
 Gruppe, eine Gruppe  $-CONR_8R_9$ , worin  $R_8$  und  $R_9$  für Wasser-  
 stoff oder einen Alkylrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen  
 5 steht, oder worin  $R_8$  und  $R_9$  unter Einbeziehung des  
 Stickstoffs einen heterocyclischen 5- oder 6-Ring bilden  
 oder worin Bs für einen (inerten) heterocyclischen Rest,  
 insbesondere einen Pyridin-, Pyrrolidin-, Imidazol-,  
 Carbazol-Lactam-Rest bzw. alkylierten Derivaten derselben  
 10 steht bedeutet, oder Bs die Bedeutung  $-CH_2OH$  besitzt  
 und/oder noch Anteile an Monomeren der Formel V



worin X für einen, gegebenenfalls alkylsubstituierten  
 Alkylrest mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und  $R_9$  für  $-OH$ ,  
 für  $-OR_1$  oder für einen Rest  $-NR_8R_9$  steht, wobei  $R_8$  und  
 20  $R_9$  die gleichen Bedeutungen wie  $R_8$  und  $R_9$  besitzen, z.B.  
 zusammen mit dem Stickstoffatom, gegebenenfalls unter  
 Einbeziehung eines weiteren Heteroatoms einen fünf- bis  
 sechsgliedrigen heterocyclischen Ring bilden, und  $R_{10}$  für  
 Wasserstoff oder Methyl steht, vorhanden sein können.  
 25 Als Beispiele für Monomeren der Formel II und III seien  
 besonders genannt Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, Vinylchlorid,  
 Vinylacetat, Vinylstearat, Vinylmethylketon, Vinylisobu-  
 tyläther, Allylacetat, Allylchlorid, Allylisobutyläther,  
 Allylmethylketon, Dibutylmaleinat, Dilaurylmaleinat,  
 30 Dibutylitaconat.

01.03.62

3207292

ii

- 8 -

Der Anteil der Monomeren der Formeln IV und V am Segment Y liegt im allgemeinen zwischen 0 und 60 Gew.-% (bezogen auf die Monomeren des Segments Y), wobei der Anteil der von der Acryl- oder Methacrylsäure abgeleiteten Monomeren unterhalb 30 Gew.-% liegen soll.

Im einzelnen wird das Segment Y nach Anteil und Zusammensetzung gemäß der gewünschten technischen Funktion gewählt werden. So wird das Segment Y wie auch das Segment A bestimmte Voraussetzungen erfüllen müssen, um optimale Eignung als Viskositätsindex-Verbesserer bei Mineralölen zu besitzen. Die Stabilität der Emulsion ist besonders gut, wenn das Molgewicht des Segments A mindestens gleich dem Molgewicht des zu emulgierenden OCP und das Molgewicht des Einzelsegments Y größer 20 000 ist.

Im vorliegenden Falle sollte die Forderung erfüllt sein, daß auch das Segment Y ausreichende Löslichkeit in Mineralölen besitzt. Der Anteil der polaren Monomeren, speziell der Monomeren der Formeln IV und V, wird in diesem Falle 20 Gew.-% nicht überschreiten, vorzugsweise liegt er bei 0 bis 10 Gew.-% (bezogen auf die Monomeren des Segments Y), besonders bevorzugt bei 0 bis 5 Gew.-%. Als Monomeren der Formel IV seien C- und N-Vinylpyridin sowie Vinylpyrrolidin, Vinylpyrrolidon, Vinylcarbazol, Vinylimidazol, insbesondere die N-Vinylverbindungen genannt, als Monomere der Formel V, insbesondere Hydroxy- und Dialkylaminoalkylester der Acryl- bzw. der Methacrylsäure, speziell Dimethylaminoäthyl(meth)acrylat, Dimethylaminopropyl(meth)acrylat, Hydroxyäthyl(meth)acrylat.

Der Anteil der Monomeren gemäß den Formeln II und III kann bis 100 Gew.-% gehen, vorzugsweise liegt er bei 100 bis 50 Gew.-%.

Die Segmente A und Y stehen im allgemeinen im Gewichtsverhältnis 1 : 20 bis 20 : 1, vorzugsweise 1 : 4 bis 1 : 1.

Im allgemeinen enthalten die erfindungsgemäßen konzentrierten OCP-Emulsionen den Emulgator AY in Konzentrationen von 1 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 15 Gew.-%. Falls die erfindungsgemäßen konzentrierten Emulsionen für  
5 andere Anwendungszwecke vorgesehen sind als VI-Verbesserer, kann das Segment Y in entsprechender Weise an die vorgesehene Verwendung angepaßt sein.

#### Herstellung der Emulgatoren

10

Der Emulgator wird in der Regel in einer gesonderten Stufe vorab hergestellt. Die Verfahren zur Herstellung geeigneter Emulgatoren vom Typ A - Y sind an sich bekannt. So kann z.B. nach der Methode der Übertragungspfpfropfung  
15 vorgegangen werden: (Vgl. auch Houben-Weyl, Methoden der Org. Chemie, Bd. 14/1, S. 114, H.A.J. Battaerd, G.W. Tregear, Polymer Reviews, Vol. 16, Interscience (1967)).

20

Dazu stellt man eine 10 - 20 %ige Lösung eines OCP in einem geeigneten, unter Polymerisationsbedingungen inerten Lösungsmittel her. Vorteilhafterweise verwendet man ein Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelsystem, in dem gelöst der Emulgator beim vorliegenden Verfahren dem Trägermedium ohne weiteres zugefügt werden kann. Dies erfordert einen  
25 Siedepunkt, der oberhalb der Verfahrenstemperatur liegt. Als Lösungsmittel kommen z.B. Butylacetat, Trimethyladipinsäureoctylester, Pentaerythrittetraadipinsäure u.ä. in Frage. Zu diesen Lösungen gibt man die Vinylmonomeren der Formel II bis V in den angegebenen Verhältnissen und  
30 polymerisiert unter Zusatz eines oder mehrerer, vorzugs-

- weise peroxidischer Radikal-Initiatoren bei Temperaturen von 60 - 150°C innerhalb von gewöhnlich 4 - 8 Stunden. Anzustreben ist ein möglichst vollständiger Umsatz. Vorzugsweise finden Perester wie tert.-Butylperoctoat
- 5 Verwendung. Die Initiatorkonzentration richtet sich nach der Zahl der gewünschten Pfropfstellen und dem gewünschten Molekulargewicht des Segments Y. Im allgemeinen liegt die Initiatorkonzentration zwischen 0,2 und 3 Gew.-%, bezogen auf das Polymerisat.
- 10 Gegebenenfalls können zur Einstellung des gewünschten Molekulargewichts der Segmente Y noch Regler mitverwendet werden. Als Regler eignen sich z.B. Schwefelregler, insbesondere mercaptogruppenhaltige Regler, z.B. Dodecyl-
- 15 mercaptan. Die Konzentrationen an Reglern liegen im allgemeinen bei 0,1 bis 1,0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtpolymerisat.
- Eine weitere Methode zur Herstellung der Emulgatoren AY stellt die Hydroperoxidation eines OCP als ersten Schritt dar. Die auf diese Weise gebildeten, kettenständigen
- 20 Hydroperoxidgruppen können in einer folgenden Stufe die Pfropfpolymerisation der Vinylmonomeren initiieren. (Vgl. H.A.J. Battaerd, G.W. Tregaer, Polymer Reviews loc.cit.)
- 25 Ein Verfahren zur Herstellung von geeigneten Blockpolymerisaten besteht z.B. in der anionischen Polymerisation. Dabei kann man beispielsweise so vorgehen, daß man Isopren bzw. Butadien mit einem geeigneten anionischen Initiator (z.B. metallorganische Verbindung) polymerisiert
- 30 und die "lebenden" anionischen Kettenenden mit z.B. Styrol

umsetzt. Die so hergestellten Polymerisate werden anschließend unter Bedingungen hydriert, unter denen die vorhandenen funktionellen Gruppen nicht angegriffen werden. Bezüglich Einzelheiten der Herstellung sei auf die einschlägige Literatur verwiesen, z.B. Houben-Weyl, Methoden der Org. Chemie, 14/1, S. 110 ff.; Block Copolymers, D.C. Allport, W.H. Janes, Appl.Sci.Publishers Ltd., London, 1973; Graft Copolymers, H.A.J. Battaerd, G.W. Tregear, Polymer Reviews Vol. 16 (1967); Block and Graft Polymers, W.J. Burlant, A.S.Hoffmann, Reinhold Publishers Corp., New York, 1960.

#### Trägermedium

Als flüssiges Trägermedium wird definitionsgemäß ein solches verwendet, das die Olefincopolymerisate im Temperaturbereich von 40 - 150°C zu einem Grad von 5 - 300 Gew.-% anquellen läßt ("Quellungsgrad"). Der "Quellungsgrad" ist dabei wie folgt definiert:

Ein OCP-Film von 1 mm Dicke, 2 cm Länge und 0,5 cm Breite bekannten Gewichts, wird bei einer definierten Temperatur, im vorliegenden Falle meist bei 90°C (Einarbeitungstemperatur), eingetaucht und 24 Stunden lang isotherm gelagert, mit der Pinzette der Lösung entnommen, mit einem Filterpapier von anhaftendem Lösungsmittel befreit und unmittelbar anschließend ausgewogen. Als Maß der Quellung wird die Gewichtszunahme in Prozent - bezogen auf das Ausgangsgewicht - definiert. Die Quellungsmessung soll bei der Temperatur, bei der die konzentrierte OCP-Emulsion hergestellt werden soll, durchgeführt werden. Erfindungsgemäß soll bei dieser Temperatur die Quellung 5 - 300 % betragen. Voraussetzung für die Anwendbarkeit des Kriteriums ist, daß unter den vorstehend angegebenen Bedingungen die maximale Quellung des OCP erreicht ist.

Die erfindungsgemäß als flüssiges Trägermedium verwendbaren Lösungsmitteln sollen inert und im ganzen unbedenklich sein. Trägermedien, die die genannten Bedingungen erfüllen, gehören z.B. zur Gruppe der Ester und/oder zur Gruppe der höheren Alkohole. In der Regel enthalten die Moleküle der als Trägermedium in Frage kommenden Verbindungstypen mehr als 8 Kohlenstoffatome pro Molekül.

Hervorzuheben sind in der Gruppe der Ester: Phosphorsäureester, Ester von Dicarbonsäuren, Ester von Monocarbonsäuren mit Diolen oder Polyalkylenglykolen, Ester von Neopentylpolyolen mit Monocarbonsäuren. (Vgl. Ullmanns Encyclopädie der Technischen Chemie, 3. Aufl., Bd. 15, S. 287-292, Urban & Schwarzenberg (1964)). Als Ester von Dicarbonsäuren kommen einmal die Ester der Phthalsäure in Frage, insbesondere die Phthalsäureester mit  $C_4$  bis  $C_8$ -Alkoholen, wobei Dibutylphthalat und Dioctylphthalat besonders genannt seien, sodann die Ester aliphatischer Dicarbonsäuren, insbesondere die Ester geradkettiger Dicarbonsäuren mit verzweigt-kettigen primären Alkoholen. Besonders hervorgehoben werden die Ester der Sebazin-, der Adipin- und der Azelainsäure, wobei insbesondere die 2-Äthylhexyl-, Isooctyl-3,5,5-Trimethylester, sowie die Ester mit den  $C_8$ -,  $C_9$ - bzw.  $C_{10}$ -Oxoalkoholen genannt werden sollen.

Besondere Bedeutung besitzen die Ester geradkettiger primärer Alkohole mit verzweigten Dicarbonsäuren. Als Beispiele seien die alkylsubstituierte Adipinsäure, beispielsweise die 2,2,4-Trimethyladipinsäure genannt.



Ab.

- 13 -

Als Alkoholkomponente kommen mit Vorteil z.B. die vorstehend genannten Oxo-Alkohole in Frage. Als Ester von Monocarbonsäuren mit Diolen oder Polyalkylenglykolen seien die Di-Ester mit Diäthylenglykol, Triäthylenglykol, Tetraäthylenglykol bis zum Dekamethylenglykol, ferner mit Dipropylenglykol als Alkoholkomponenten hervorgehoben. Als Monocarbonsäuren seien die Propionsäure, die (Iso)-buttersäure sowie die Pelargonsäure spezifisch erwähnt - genannt sei beispielsweise das Dipropylenglykoldipelargonat, das Diäthylenglykoldipropionat - und Diisobutyrat sowie die entsprechenden Ester des Triäthylenglykols, sowie der Tetraäthylenglykol-di-2-äthylhexansäureester.

Es sei erwähnt, daß auch Gemische aus den vorstehend beschriebenen Lösungsmitteln für das Trägermedium in Frage kommen. Der Anteil des Trägermediums an der konzentrierten Polymerisatemulsion beträgt in der Regel 79 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise unter 70, speziell 60 bis 40 Gew.-%.

## 20 Gewerbliche Verwertbarkeit

Die erfindungsgemäßen konzentrierten Emulsionen von Olefincopolymeren in einem Trägermedium können mit weiteren Monomeren, wie z.B. den bei der Herstellung der Emulgatoren unter den Formeln II, III, IV und V definierten Monomeren gepfropft werden.

Besonders genannt seien z.B. Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, Vinylester wie Vinylacetat, Ester der Acryl- und/oder Methacrylsäure mit  $C_1$  -  $C_{30}$ -Alkolen, letztere speziell

im Hinblick auf die Anwendung als VI-Verbesserer. Besonders wichtig ist in diesem Zusammenhang auch die Pfropfung mit den polaren Monomeren der Formeln IV und V, speziell mit N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylimidazol, N-Vinylpyridin, N-Vinylcarbazol, 2-Dimethylaminoethylmethacrylat. Man erreicht dabei neben einer Verbesserung der Stabilität noch zusätzliche erwünschte Eigenschaften, wie stockpunktverbessernde sowie Dispergier/Detergent-Wirkung. Weiterhin können die OCP-Dispersionen mit dem Polymertyp, der dem löslichen Emulgatoranteil (Y in AY) entspricht, abgemischt werden, wobei diese Polymeren dann in die kontinuierliche Phase gehen. Die bevorzugte Anwendung finden die erfindungsgemäßen konzentrierten OCP-Emulsionen auf dem Gebiet der VI-Verbesserer, jedoch bietet sich ihre Verwendung auch auf weiteren Gebieten der Technik an. Konzentrierte, dispergierwirksame OCP-Dispersionen mit Stockpunktwirkung gab es bisher auf dem Markte nicht, sondern lediglich verdünnte Lösungen (maximal 15 %ig) der Olefincopolymerisate in Mineralöl.

Die erfindungsgemäßen, konzentrierten OCP-Emulsionen sind besonders interessant, wenn sie mit den Monomeren der Formeln IV und V gepfropft worden sind. In dieser Form stellen sie dem Stand der Technik überlegene Öladditive mit Dispergier-, Detergenz- und Stockpunktwirkung dar. Verglichen mit OCP-Pfropfpolymerisaten, die in Lösung erzeugt worden sind, werden erfindungsgemäß höhere Pfropfausbeuten erzielt. Der Pfropfschritt kann z.B. ohne den bisher üblichen, sachlich bedingten Aufwand, durchgeführt werden, indem man analog der Pfropfung in Lösung arbeitet (vgl. Houben-Weyl, loc.cit).

BeispieleBeispiel 1

- 5 Emulgator AY1 = hydriertes Isopren/Styrol-Blockcopoly-  
merisat (z.B. Handelsprodukt der Shell-Chemie Shellvis-50<sup>®</sup>)

Trägermedium: Dibutylphthalat

OCP-Quellung: 20 % bei 90°C

10

In einem 11-Witt'schen Topf mit 3-stufigem Inter-Mig-  
Rührer (Verhältnis Rührer / Behälterdurchmesser = 0,7; 2 Strom-  
brecher; Rührerdrehzahl ca. 450 Upm) werden 70,25 g einer

- 15 20 Gew.-%igen Lösung von Emulgator AY1 in Dibutylphtha-  
lat, 162,8 g Dibutylphthalat und 0,38 g Irganox 565<sup>®</sup>  
vorgelegt. Unter Rühren bei 110°C werden 314,45 g granu-  
liertes OCP (Copolymerisat Äthylen/Propylen mit 30 %  
Propylen thermisch-oxidativ von  $\bar{M}_w \approx 150\ 000$  auf  $\bar{M}_w \approx$   
70 000 abgebaut) unter Stickstoffatmosphäre portionsweise  
20 zugegeben. Dispergierzeit 4 - 5 Stunden. Dann wird mit  
77,36 g Dibutylphthalat auf 52,6 Gew.-% Polymerisatgehalt  
verdünnt. Es wird eine milchig, trübe OCP-Emulsion  
erhalten:

25

Viskosität: 3400 mPa.s/100°C

1540 mPa.s/ 60°C

Teilchengröße: 1 - 5 µm (Phasenkontrastmi-  
kroskop)

30

Viskosität (2 %ige Lösung in Mineralöl mit  
5,3 mm<sup>2</sup>/s/100°C): 10,82/100°C  
71,3 / 40°C

Zu 500 g dieser Emulsion\* werden in der gleichen Apparatur bei 100°C 13,84 g Dimethylaminoäthylmethacrylat, 12,47 g Dibutylphthalat und 0,692 g tert.-Butylperoctoat zugesetzt. Die Pfropfung erfolgt innerhalb von 4 h.

5 Jeweils nach 1 Stunde wird 3mal mit je 0,34 g tert.-Butylperoctoat nachgefüttert. Dann gibt man ein Gemisch aus 4,94 g Methacrylsäuremethylester, 93,81 g Methacrylsäureester eines C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Alkoholgemisches, 125,5 g Dibutylphthalat und 2,768 g tert.-Butylperoctoat zu und polymerisiert wieder bei 100°C. Jeweils nach 1 Stunde wird 10 2mal mit 1,384 g tert.-Butylperoctoat nachgefüttert. Die Polymerisation ist nach 8 Stunden beendet. Man erhält eine trübe, viskose Emulsion.

15 Polymerisatgehalt: 50 Gew.-%

Teilchengröße : 1 - 3 µm (Phasenkontrastmikroskop)

Viskosität (5 s<sup>-1</sup> Schergefälle) : 7700 mm<sup>2</sup> /s/100°C

7580 mm<sup>2</sup> /s/ 60°C

3340 mm<sup>2</sup> /s/ 40°C

20

Daten der 2,85 %igen Lösung in Mineralöl mit 5,3 mm<sup>2</sup> /s/100°C:

Viskosität: 10,70 mm<sup>2</sup> /s/100°C

69,0 mm<sup>2</sup> /s/ 40°C

25

VJ<sub>B</sub> : 144

SSI\*) : 20

Stockpunkt: -34°C

30

\*) SSI = Scherstabilitätsindex = Verlust an Verdickungswirkung in % bei Scherstabilitätsprüfung nach DIN 51382

20  
- 17 -

Asphaltentest bei

0,025 / 0,005 / 0,075 / 0,1 / 0,125 / 0,15 % Zusatz  
- - - + + +

- 5 Diese OCP-Emulsion kann mit Viskoplex<sup>®</sup> Typen der Röhlm GmbH, Darmstadt abgemischt werden.

Beispiel 2

- 10 Emulgator II : Pffropfpolymerisat Polyvinyltoluol/OCP  
Trägermedium : Äthylglykolacetat  
OCP-Quellung : 23 % bei 90°C

Herstellung von Emulgator AY2

- 15 In einem 1l Witt'schen Topf mit 3-stufigem Inter-Mig-Rührer werden 84 g OCP (Copolymerisat Äthylen/Propylen mit 50 % Propylen thermisch-oxidativ von  $\bar{M}_w = 150\ 000$  auf  $\bar{M}_w = 70\ 000$  abgebaut) in 280 g Butylacetat bei 100°C gelöst. Dieser  
20 Lösung werden 40,4 g Vinyltoluol und 1 g tert.-Butylperoctoat zugesetzt. Unter Stickstoffatmosphäre wird bei 100°C ein Gemisch aus 296,5 g Vinyltoluol und 2,956 g tert.-Butylperoctoat innerhalb von 3,5 Stunden zudosiert. 2 Stunden nach Zulaufende wird mit 0,841 g tert.-Butylperoctoat  
25 nachgefüttert. Gesamtpolymerisationszeit 8 Stunden. Man erhält eine trübe, viskose Lösung mit 60 Gew.-% Polymerisatgehalt.

Herstellung der OCP-Emulsion

- 30 In der Apparatur, wie in Beispiel 1, werden 70 g Emulgator AY2, 200 g Äthylglykolacetat und 100 g granuliertes

01.03.83 3207292

21  
-18-

OCP (Copolymerisat Äthylen/Propylen mit 30 % Propylen  
thermisch-oxidativ von  $\overline{M}_w = 150\ 000$  auf  $\overline{M}_w = 70\ 000$   
abgebaut) vorgelegt und bei  $110^\circ\text{C}$  unter Stickstoffatmosphäre  
dispergiert. Nach 1 Stunde werden weitere 200 g OCP  
5 portionsweise zugegeben. Die Gesamtdispergierzeit beträgt  
4 - 5 Stunden. Man erhält eine 60 %ige trübe Emulsion:

Teilchengröße 3 - 4  $\mu\text{m}$

Viskosität (bei  $5\text{s}^{-1}$  Schergefälle):

10 6 250 mPa.s/ $80^\circ\text{C}$

3 980 mPa.s/ $60^\circ\text{C}$

2 140 mPa.s/ $40^\circ\text{C}$

1 510 mPa.s/ $25^\circ\text{C}$

15

### Beispiel 3

Emulgator AY3: Pfropfpolymerisat Polyvinylacetat/OCP

Trägermedium: Äthylglykolacetat

20 OCP-Quellung: 23 % bei  $90^\circ\text{C}$

### Herstellung von Emulgator AY3

25 Verfahrensweise und Einwaagen wie bei Emulgator AY2, aber  
Vinylacetat anstelle von Vinyltoluol. Man erhält eine  
viskose, trübe Lösung.

30

### Herstellung der OCP-Emulsion

In einem 1l Witt'schen Topf mit Inter-Mig-Rührer werden  
70 Emulgator AY3 und 200 g Äthylglykolacetat vorgelegt.  
5 Unter Rühren (450 Upm) werden bei 110°C und Stickstoffat-  
mosphäre portionsweise 321 g granuliertes OCP (Copoly-  
merisat Äthylen/Propylen mit 30 % Propylen thermisch-oxi-  
dativ von  $\bar{M}_w = 150\ 000$  auf  $\bar{M}_w = 100\ 000$  abgebaut) zuge-  
geben. Dispergierzeit 4 - 5 Stunden. Man erhält eine  
10 61,4 Gew.-%ige, trübe OCP-Emulsion.

Viskosität (bei  $5\ s^{-1}$  Schergefälle):

8 570 mPa.s/60°C  
2 970 mPa.s/40°C  
15 1 710 mPa.s/25°C

### Beispiel 4

Emulgator AY2: Pfropfcopolymerisat Polyvinyltoluol/OCP  
20 Trägermedium: Essigsäureäthylester  
OCP-Quellung: 32 % bei 75°C

### Herstellung der OCP-Emulsion

25 In einem 1l Witt'schen Topf mit Inter-Mig-Rührer werden  
100 g Emulgator AY2 und 300 g Äthylacetat bei 80°C  
vorgelegt. Unter Rühren (450 Upm) werden 400 g granu-  
liertes OCP (Copolymerisat Äthylen/Propylen mit 30 %  
Propylen thermisch-oxidativ von  $\bar{M}_w = 150\ 000$  auf  $\bar{M}_w = 100\ 000$   
30 abgebaut) portionsweise zugegeben. Dispergierzeit 6 - 8  
Stunden. Man erhält eine 57,5 Gew.-%ige, trübe Emulsion:

Teilchengröße: 3 - 5  $\mu m$

Viskosität (bei  $5\ s^{-1}$  Schergefälle):

3 300 mPa.s/60°C  
380 mPa.s/40°C  
170 mPa.s/25°C



**THIS PAGE BLANK** (USPTO)



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK** (USPTO)